

50

Int. Cl. 2:

C 09 B 67/00

C 09 B 3/18

51  
19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 03 362 B 1

BEST AVAILABLE COPY

## Auslegeschrift 28 03 362

52

Aktenzeichen: P 28 03 362.7-43

53

Anmeldetag: 26. 1. 78

54

Offenlegungstag: —

55

Bekanntmachungstag: 26. 10. 78

56

57 Unionspriorität:

58 59 60

---

56 Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von farbstarken, lasierenden und leicht verteilbaren Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid-Pigmenten

57 Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

58 Erfinder: Hoch, Helmut, Dipl.-Chem. Dr.; Hiller, Heinrich, Dipl.-Chem. Dr.; 6708 Wachenheim

---

59 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
Nichts ermittelt

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von farbstarken, lasierenden und leicht verteilbaren Pigmentformen des Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-bis-p-phenetidids und des -bis-p-chloranilids durch Überführen in die Leukoform und Oxidation der Leukoform in wäßriger Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation der Leukoform in Gegenwart von oberflächenaktiven Mitteln oder unter Einwirkung von Scherkräften in Gegenwart oder Abwesenheit von oberflächenaktiven Mitteln erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,2 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die Leukoform, an oberflächenaktiven Mitteln anwendet.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als oberflächenaktive Mittel nitionische und/oder anionische anwendet.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidation der Leukoform mit Wasserstoffperoxid oder dessen Addukten durchführt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-bis-p-phenetidid und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-bis-p-chloranilid in einer farbstarken, lasierenden und leicht verteilbaren Pigment-Form.

Das Bis-p-phenetidid und Bis-p-chloranilid der Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure kann nach verschiedenen Verfahren durch Kondensation von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure, im folgenden auch als Perylentetracarbonsäure bezeichnet, mit den entsprechenden Anilinderivaten hergestellt werden:

- a) durch Umsetzen mit p-Chloranilin im Überschuß (BIOS 1493,3);
- b) durch Kondensation mit den entsprechenden Arylaminen in Gegenwart von Salzsäure (GB-PS 8 35 459);
- c) durch Umsetzen mit p-Chloranilin in Wasser in Gegenwart von Pyridin (US-PS 33 40 264);
- d) durch Umsetzen mit p-Chloranilin entsprechend den Angaben in der DE-PS 3 86 057;
- e) durch Umsetzen mit entsprechenden Arylaminen in Wasser unter Druck (US-PS 25 43 747);
- f) durch Umsetzen mit p-Phenetidin in Abwesenheit von Verdünnungsmitteln in einer sauerstoff-freien Atmosphäre bei 150 bis 300°C (CH-PS 4 51 943);
- g) durch Umsetzen mit p-Phenetidin nach den Angaben in der DE-PS 11 13 773.

Die nach den Verfahren a) bis f) erhaltenen Produkte geben als Küpenfarbstoff rote bis bordorote Färbungen. Für eine Verwendung als Pigmente für Druckfarben und Lacke oder zum Einfärben von Kunststoffen sind diese Verfahrenspodukte nicht geeignet, da sie nicht die Eigenschaften aufweisen, die von einem Pigment gefordert werden.

Für die Anwendung des Bis-p-phenetidids und des Bis-p-chloranilids der Perylentetracarbonsäure als Pigment ist ein hochreines Ausgangsprodukt erforderlich. Solche reinen Produkte können zwar nach den

Verfahren a), b), c) und f) erhalten werden, jedoch weisen die nach diesen Verfahren erhaltenen Produkte noch keine brauchbaren coloristischen Eigenschaften auf. Diese Produkte werden deshalb auch als Rohpigmente bezeichnet. Durch geeignete Maßnahmen muß das Rohpigment in eine feine Verteilung gebracht werden. Solche Maßnahmen sind z. B. Umfällen aus Schwefelsäure, Mahlen mit oder ohne Mahlfüllsmittel, Quellen in Schwefelsäure und/oder Behandeln mit organischen Flüssigkeiten.

Nach den Angaben in der DE-PS 11 13 773 soll das erhaltene Bis-p-phenetidid der Perylentetracarbonsäure direkt als Pigment für Durckfarben und Lacke geeignet sein. Bei der Nacharbeitung des Beispels erhält man jedoch ein sehr grobteiliges Produkt, das bei der Einarbeitung in Druckfarben nur trübe und farbschwache Färbungen liefert.

Aus der DE-OS 25 45 701 ist ein Verfahren bekannt, nach dem eine hochdeckende Pigmentform des Perylentetracarbonsäure-bis-p-phenetidids erhalten wird.

In der DE-OS 20 13 673, Beispiel 5, wird die Herstellung einer Pigmentform des Bis-p-chloranilids der Perylentetracarbonsäure (hergestellt nach der DE-PS 3 86 057) durch Mahlen in organischen Flüssigkeiten beschrieben. Das so erhaltene Pigment soll blaustichig rote Färbungen im Lack geben. Angaben über die Lasur der Färbungen werden nicht gemacht.

In der DE-OS 21 21 999, Beispiel 5 wird eine weitere 30 Formierung durch Kneten des Bis-p-chloranilids der Perylentetracarbonsäure mit Ammoniumbicarbonat in Gegenwart von Toluol beschrieben. Die so erhaltene Pigmentform soll zum Färben von Polyvinylchlorid besonders geeignet sein.

35 Lasierende Pigmentformen des Bis-p-chloranilids und des Bis-p-phenetidids der Perylentetracarbonsäure sind bisher nicht beschrieben worden.

Im Vergleich zu der in der DE-OS 25 45 701 beschriebenen stark streuenden Pigmentform des Bis-p-phenetidids der Perylentetracarbonsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 10 bis 35 m<sup>2</sup>/g (nach BET) besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, eine lasierende Form mit großer spezifischer Oberfläche herzustellen, die im Weißverschnitt eine deutlich höhere Farbstärke bei gleichzeitig deutlich gelberer Farbnuance, verbesserte Reinheit und eine gute Dispergierbarkeit aufweist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren aufzufinden, nach welchem das Bis-p-phenetidid und Bis-p-chloranilid der Perylentetracarbonsäure in Pigmentformen überführt werden kann, die im Vollton eine hohe Lasur zeigen. Eine weitere Aufgabe war, daß das Verfahren aus einfachen und kostengünstigen Synthese- und Finish-Schritten bestehen sollte.

Es wurde gefunden, daß man farbstarke, lasierende und leicht verteilbare Pigmentformen des Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-bis-p-phenetidids und des -bis-p-chloranilids durch Überführen in die Leukoform und Oxidation der Leukoform erhält, wenn man die Oxidation der Leukoform in Gegenwart von oberflächenaktiven Mitteln oder unter Einwirkung von Scherkräften in Gegenwart oder Abwesenheit von oberflächenaktiven Mitteln erfolgt.

Die nach dem erfundsgemäßen Verfahren erhaltenen Rohpigmente sind in Druckfarben, Lacken und Kunststoffen leicht verteilbar. Die spezifische Oberfläche der Pigmentformen liegt bei 40 bis 70 m<sup>2</sup>/g (gemessen nach BET durch Stickstoffadsorption).

Die Verküpfung der Bisimide erfolgt in wäßrig-alkalischer Suspension mit Dithionit in der Regel in der 20- bis 60fachen Gewichtsmenge Wasser, bezogen auf das Bisimid. Die Menge an Alkalihydroxid, das vorzugsweise in Form von Natronlauge angewendet wird, hängt von der Menge Dithionit ab. Die Alkalihydroxidmenge liegt im allgemeinen bei der Verwendung von Natriumhydroxid bei der 0,56- bis 2fachen Gewichtsmenge, bezogen auf Natriumdithionit. Die benötigte Menge an Dithionit, das vorzugsweise in Form des Natriumsalzes verwendet wird, liegt — bezogen auf Bisimid — bei der 0,5- bis 1,5fachen Gewichtsmenge.

Die Verküpfung erfolgt bei Temperaturen zwischen 10 und 80°C, insbesondere bei 20 bis 60°C. Die Reduktion ist nach 0,5 bis 2 Stunden beendet und die Leuko-Form ausgefallen. Die Leuko-Verbindung kann abgetrennt (isoliert) oder auch direkt in der beim Verküpen erhaltenen wäßrigen Suspension weiterverarbeitet werden.

Die Isolierung der Küpen-Form der Bisimide bietet sich an, wenn eine zusätzliche Reinigung des Rohpigments, z. B. von anhaftenden Perylentetracarbonsäureresten, erfolgen soll. Das Filtergut wird zweckmäßigerweise mit blinder Küpe von 20 bis 30°C gewaschen, bis der Ablauf nur noch schwachviolett gefärbt ist. Als blinde-Küpe wird eine Lösung von 20 Gewichtsteilen 50 Gewichtsprozentiger Natronlauge und 10 Gewichtsteilen Natriumdithionit in 1000 Gewichtsteilen Wasser verwendet.

Geht man von Rohpigmenten aus, die für Pigmentzwecke genügend rein sind, so braucht die Leuko-Form nicht isoliert zu werden. Die bei der Verküpfung erhaltene wäßrige Suspension wird dann in nachfolgend angegebener Weise direkt weiterverarbeitet.

Die Oxidation der Leuko-Verbindung erfolgt in wäßriger Suspension nach der Zugabe eines oder mehrererer oberflächenaktiver Mittel mit einem Oxidationsmittel. Hierbei bildet sich direkt die Pigmentform.

Als Oxidationsmittel kommen z. B. Luftsauerstoff, oxidierend wirkende Salze wie Nitrate, Chlorate, oxidierend wirkende verdünnte Säuren, Nitroverbindungen wie 3-Nitrobenzolsulfosäure, Wasserstoffperoxid und dessen Addukte in Betracht.

Da mit Wasserstoffperoxid oder dessen Addukten die Oxidation besonders schnell erfolgt und die entstehende Pigmentform besonders lasierend ist, sind Wasserstoffperoxid oder dessen Addukte als Oxidationsmittel bevorzugt.

Die Oxidationstemperatur liegt zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C.

Als erfundungsgemäß zu verwendende oberflächenaktive Mittel kommen kationische, vorzugsweise anionische und nichtionische in Betracht.

Die Menge an diesen Mitteln beträgt 0,2 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf die Leuko-Verbindung.

Als anionische oberflächenaktive Mittel sind z. B. zu nennen: C<sub>13</sub>- bis C<sub>18</sub>-Paraffinsulfonsäure, C<sub>13</sub>- bis C<sub>18</sub>-Paraffin-disulfonsäuren, Sulfobbernsteinsäure-di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylester, sulfiertes Ölsäuredibutylamid, C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylbenzolsulfonate, z. B. Dodecylbenzolsulfosäure, C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl-naphthalin-2-sulfosäure, Naphthalin-2-sulfosäure-Formaldehyd-Kondensate, Phenol-sulfosäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate, N-C<sub>12</sub>-bis C<sub>18</sub>-Alkyl-N-methyl-amino-essigsäuren, vorzugsweise Alkali- oder Ammonium-Salze von C<sub>16</sub>- bis C<sub>20</sub>-Fettsäuren, der Abietinsäure, des Kolophoniums, des hydrierten oder dimerisierten Kolophoniums.

Nichtionische oberflächenaktive Verbindungen für das erfundungsgemäß Verfahren sind z. B. Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid an Fettsäuren mit 16 bis 20 C-Atomen, an deren Amide, an C<sub>16</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkanole, an C<sub>12</sub>- bis C<sub>20</sub>-Monoalkylamine, an C<sub>8</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylphenoole, an Monoglyceride von Fettsäuren oder an N-(Hydroxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl)-carbonsäure-amiden von C<sub>16</sub>- bis C<sub>20</sub>-Carbonsäuren. Das Molverhältnis von Äthylenoxid zu oxalkylierendem Produkt liegt im allgemeinen zwischen 1 : 1 und 30 : 1. Ferner sind geeignet Umsetzungsprodukte aus C<sub>12</sub>- bis C<sub>15</sub>-Oxoalkoholen mit 4 bis 5 Mol Äthylenoxid und 6 bis 20 Mol Propylenoxid. Insbesondere zu nennen sind das Umsetzungsprodukt aus Kolophonium mit 30 bis 40 Mol Äthylenoxid, von Talgfettalkohol mit 20 bis 30 Mol Äthylenoxid und von Nonylphenol mit 7 bis 15 Mol Äthylenoxid.

Als kationenaktive oberflächenaktive Mittel kommen z. B. in Betracht quartäre Ammoniumverbindungen, wie Salze des C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Trialkylphenylammoniums, des Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyldibenzyl-ammoniums, des C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl-tri-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylammoniums, quaternierte Trialkylammoniumpolyglykoläther, N-C<sub>10</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylpyridinium-Salze und N-C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Imidazolinium-Salze in Form der Chloride, Sulfate, Methylsulfate, Toluol- oder Benzolsulfonate.

Farbstärke, lasierende und gleichzeitig leicht verteilbare Pigmentformen des Perylen-tetracarbonsäure-bis-p-phenetidids und des -bis-p-chloranilids erhält man auch, wenn die Oxidation in wäßriger Suspension unter Einwirkung von Scherkräften in Gegenwart oder Abwesenheit von oberflächenaktiven Mitteln erfolgt.

Die Scherkräfte werden in der wäßrigen Suspension durch Mahlkörper, vorzugsweise durch Glas-, Keramik-, Metall- oder Kunststoffkugeln oder Sand, die durch schnellaufende Rührer bewegt werden, erzeugt. Als Geräte kommen hierfür z. B. Sandmühlen, Perlühlen, in Betracht.

Die Menge der Mahlkörper liegt im allgemeinen zwischen der 20- und 40fachen Gewichtsmenge, bezogen auf die Leukoform.

Die Oxidation kann auch hier durch Einleiten von Luft oder durch Zugabe der genannten Oxidationsmittel vor und/oder während des Mahlens erfolgen.

Als gegebenenfalls anzuwendende oberflächenaktive Mittel kommen die vorstehend genannten in Betracht. Die Menge an diesen Mitteln liegt auch hier zwischen 0,2 und 20, vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 Gewichtsprozent, bezogen auf die Leukoform.

Die mit den erfundungsgemäßen Pigmentformen hergestellten Volltonausfärbungen in Einbrennlacken zeigen eine sehr hohe Lasur. Im Weißverschnitt zeigen die erfundungsgemäßen Pigmentformen hohe Farbstärke. Die erhaltenen Färbungen weisen eine hohe Reinheit bei deutlich gelberer Nuance im Vergleich zu Weißverschnitten mit Pigmenten des Standes der Technik auf.

Bezüglich der Verwendung der Bisimide sei auf die DE-AS 11 97 185 und die DE-OS 25 45 701, 20 13 672 und 21 21 999 hingewiesen.

Das erfundungsgemäß Verfahren wird durch die folgenden Ausführungsbeispiele weiter erläutert. Die im folgenden genannten Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Die spezifische Oberfläche wurde nach BET durch Stickstoffadsorption bestimmt.

#### Beispiel 1

50 Teile rohes Perylentetracarbonsäure-bis-p-phenetid (hergestellt nach dem Beispiel der DE-PS

11 13 773) werden als feuchter Preßkuchen in 1500 Teile Wasser eingetragen und homogen gerührt. Bei 30°C werden 40 Teile Natronlauge (50prozentig) und 20 Teile Natrumdithionit zugegeben und die Mischung drei Stunden bei 30°C gerührt. Die Farbe der Mischung ändert sich nach blauviolett. Das Küpensalz beginnt schon nach 20 Minuten auszufallen. Nach 2,5 Stunden werden 6 Teile Kolophonium-Seife in Form des Natriumsalzes zur Suspension gegeben und 30 Minuten gerührt. Dann wird auf 60°C erwärmt. Im Verlauf von 3 Stunden werden 80 Teile Wasserstoffperoxid (30prozentig) zugegeben und eine Stunde bei 60°C nachgerührt. Die Suspension wird filtriert, das rote Pigment mit heißem Wasser neutral gewaschen und bei 70°C getrocknet.

Ausbeute: 52 Teile Pigment.

Im Einbrennlack erhält man mit dem Pigment Färbungen, die im Vollton eine hohe Lasur und im Weißverschnitt eine hohe Farbstärke aufweisen. Die spezifische Oberfläche wurde zu 59 m<sup>2</sup>/g bestimmt. Im Vergleich zu dem deckenden Perylentetracarbonsäure-bis-p-phenetidpigment sind die Einfärbungen des erfundungsgemäß erhaltenen Pigments im Weißverschnitt deutlich gelber und reiner.

#### Beispiel 2

50 Teile rohes Perylentetracarbonsäure-bis-p-phenetid (hergestellt analog der GB-PS 8 35 459, Beispiel 2) werden als feuchter Preßkuchen in 3000 Teile Wasser von 60°C eingetragen und gut verrührt. Dann werden bei 60°C 40 Teile Natronlauge (50prozentig) und 20 Teile Natrumdithionit zugegeben und drei Stunden unter Röhren verküpt. Nach zweieinhalb Stunden werden 5 Teile Kolophonium-Seife in Form des Natriumsalzes zur Suspension gegeben und 30 Minuten gerührt. Danach werden bei 60°C 80 Teile Wasserstoffperoxid (30prozentig) in 3 Stunden zugegeben und die Suspension noch 1 Stunde nachgerührt. Die Suspension wird filtriert, das Pigment mit heißem Wasser neutral gewaschen und bei 70°C getrocknet.

Ausbeute: 51 Teile Pigment.

Das Pigment hat die gleichen Eigenschaften, wie das nach dem Beispiel 1 erhaltene.

#### Beispiel 3

50 Teile rohes Perylentetracarbonsäure-bis-p-phenetid (hergestellt analog dem Beispiel der CH-PS 4 51 943), werden in Form des wässrigen Preßkuchens in 3000 Teilen Wasser von 60°C eingetragen und gut verrührt. Bei 60°C werden 40 Teile Natronlauge (50gewichtsprozentig) und 20 Teile Natrumdithionit zugegeben und die Mischung 2 Stunden gerührt. Dann werden 4 Teile Diisobutyl-naphthalin-1-sulfosäure in Form des Natriumsalzes zur Suspension gegeben und 1 Stunde weitergerührt. Danach werden bei 60°C 70 Teile Wasserstoffperoxid (30prozentig) in 3 Stunden zugegeben und eine Stunde nachgerührt.

Die Suspension wird filtriert, das Pigment mit heißem Wasser neutral gewaschen und bei 70°C getrocknet. Ausbeute: 51 Teile Pigment, das die gleichen Eigenschaften wie das nach Beispiel 1 erhaltene aufweist. Die spezifische Oberfläche wurde zu 54 m<sup>2</sup>/g bestimmt.

#### Beispiel 4

50 Teile rohes Perylentetracarbonsäure-bis-phenetid (hergestellt analog der US-PS 33 40 264, Beispiel 3) werden als wasserfeuchter Preßkuchen in 3000 Teile Wasser von 60°C eingetragen und gut verrührt. Bei

60°C wird durch Zugeben von 40 Teilen Natronlauge (50prozentig) und 20 Teilen Natriumdithionit verküpt (Dauer: 3 Stunden).

Das ausgefallene Küpensalz wird bei 20°C abgesaugt und mit 1000 Teilen blinder Kuppe (Lösung von 20 Teilen Natronlauge 50prozentig und 10 Teilen Natriumdithionit in 1000 Teilen Wasser) bis zum durchsichtig, rotvioletten Ablauf gewaschen.

Das Filtergut wird in 3000 Teilen Wasser von 60°C angefeigt und mit 3 Teilen eines Anlagerungsproduktes von 23 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol gut verrührt. In 2 Stunden werden bei 60 bis 70°C 70 Teile Wasserstoffperoxid (30prozentig) zugegeben und die Suspension eine Stunde nachgerührt. Nach dem Filtrieren, Neutralwaschen und Trocknen bei 70°C erhält man 48 Teile eines Rohpigments, das die gleichen Eigenschaften wie das nach dem Beispiel 1 erhaltene Produkt aufweist.

#### Beispiel 5

50 Teile rohes Perylentetracarbonsäure-bis-p-chloranilid (hergestellt nach der US-PS 33 40 264, Beispiel 1) werden als wasserfeuchter Preßkuchen in 3000 Teilen Wasser von 60°C eingetragen und homogen gerührt. Bei 60°C wird durch Zugabe von 40 Teilen Natronlauge (50%) und 20 Teilen Natriumdithionit verküpt. Dauer: 2,5 Stunden. Dann werden 3 Teile Kolophonium-Seife in Form des Natriumsalzes zur Suspension gegeben und die Suspension 30 Minuten gerührt. Anschließend werden bei 60°C in 3 Stunden 100 Teile Wasserstoffperoxid (30prozentig) zugegeben und die Suspension eine Stunde nachgerührt. Die Suspension wird filtriert, das Filtergut in 1000 Teilen Wasser angerührt und mit 15prozentiger Salzsäure auf pH 3 gestellt. Das Pigment wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und bei 70°C unter verminderter Druck getrocknet.

Ausbeute: 50 Teile Pigment.

Das erhaltene Pigment gibt im Einbrennlack Volltonfärbungen, die eine hohe Lasur aufweisen. Im Weißverschnitt zeichnet sich das Pigment durch hohe Farbstärke aus. Die spezifische Oberfläche wurde zu 63 m<sup>2</sup>/g bestimmt. Im Vergleich zu den streuenden Pigmenten des gleichen chemischen Individuums gibt das erhaltene Pigment im Einbrennlack im Weißverschnitt Färbungen mit gelberer Nuance.

#### Beispiel 6

50 Teile rohes Perylentetracarbonsäure-bis-p-chloranilid (hergestellt nach US-PS 33 40 264, Beispiel 1) werden als wasserfeuchter Preßkuchen in 1500 Teile Wasser von 60°C eingetragen und gut verrührt. Bei 60°C wird durch Zugabe von 40 Teilen Natronlauge (50prozentig) und 20 Teilen Natriumdithionit 2,5 Stunden unter Röhren verküpt. Dann werden 5 Teile Ölsäurediethanolamid zur Suspension des Küpensalzes gegeben und 30 Minuten weitergerührt. Anschließend wird bei 60°C durch Zugeben von 70 Teilen Wasserstoffperoxid (30prozentig) in 3 Stunden oxidiert. Die Suspension wird eine Stunde nachgerührt, dann abgesaugt. Das Filtergut wird in 1000 Teilen Wasser angeschlämmt, die Suspension mit 15prozentiger Salzsäure auf pH 3 gestellt und abgesaugt. Das Filtergut wird neutral gewaschen und bei 70°C unter verminderter Druck getrocknet.

Ausbeute: 52 Teile Pigment, das die gleichen Eigenschaften wie das nach Beispiel 5 erhaltene aufweist.

## Beispiel 7

50 Teile rohes Perylentetracarbonsäure-bis-p-chloranilid (hergestellt nach dem Beispiel der DE-PS 11 13 773) werden als wasserfeuchter Preßkuchen in 3000 Teile Wasser von 40°C eingetragen und gut verrührt. Dann werden 80 Teile Natronlauge (50prozentig) und 40 Teile Natriumdithionit zugegeben und 3 Stunden bei 40°C unter Rühren verküpft. Danach wird auf 20°C abgekühlt, das ausgefallene Küpensalz abfiltriert und mit 200 Teilen blinder Küpe gewaschen.

Der Preßkuchen der Leukoform wird durch Zugabe von Wasser zu einer Suspension mit einem Trockengehalt von 10% eingestellt. Dann wird eine alkalische

Lösung, die 6 Teile Kolophonium-Seife in Form des Natrium-Salzes enthält, und 900 Teile Glasperlen (Durchmesser 0,8 bis 1 mm) zugegeben. Die Mischung wird mittels eines hochtourigen Rührers 3 Stunden lang bei Raumtemperatur unter Luftzutritt gerührt. Anschließend werden die Perlen abgesiebt. Zur Entfernung von anhaftendem Farbstoff werden die Perlen mit 500 Teilen Wasser gewaschen. Die wäßrige Suspension des Pigments wird mit 10prozentiger Schwefelsäure auf pH 3 gestellt und filtriert. Das Filtergut wird neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 48 Teile Pigment, das die gleichen Eigenschaften wie das nach dem Beispiel 5 erhaltene aufweist.